

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 22 JUL

WIPO

*Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung*

Aktenzeichen:

103 23 204.4

Anmeldetag:

22. Mai 2003

Anmelder/Inhaber:

Wacker Polymer Systems GmbH & Co KG,
84489 Burghausen/DE

Bezeichnung:

Grundierungsmittel für Trennpapiere und -folien
C 08 G, C 08 F, C 08 L

IPC:

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Wallner

A 9161
08/00
EDV-L

Grundierungsmittel für Trennpapiere und -folien

Die Erfindung betrifft ein Grundierungsmittel (Primer) für
5 Trennpapiere und -folien auf der Basis von silanfunktionellen
Polyvinylalkoholen in Kombination mit reaktiven Silikonpolyme-
ren.

Zur Herstellung von Trennpapieren mit dehäsiven Eigenschaften
10 gegenüber Klebemitteln werden die Papierträger mit einer Sili-
konschicht ausgestattet. Zur Verbesserung der Silikonschicht,
insbesondere um die Penetration in das Trägermaterial während
der Beschichtung zu verhindern, wird das Trägerpapier vor der
Auftragung der Silikonschicht mit einer Grundierung versehen.

15 Aus der DE-A 3727078 ist bekannt, Lösungen von Metallkomplexen
und Filmbildnern wie Polyvinylalkohol als Grundierung einzuset-
zen. In der DE-A 4425737 wird als Grundierung auf dem Papier
ein Wasserglasstrich ausgebildet. In dem Verfahren der EP-A
20 396789 wird als Grundierung eine Suspension enthaltend filmbil-
dende Substanzen, Weißpigment sowie Edelmetallkatalysator auf-
getragen. Die DE-A 19512663 empfiehlt einen Pigmentstrich mit
Aluminiumhydroxid. In der EP-A 399079 werden zur Grundierung
Organosilane oder Organosiloxane, allein oder im Gemisch mit
Bindemitteln wie Polyvinylalkohol, zur Grundierung aufgetragen.
25 Die US-A 5358977 beschreibt den Einsatz von vernetzbaren, aro-
matischen oder aliphatischen Substanzen als Grundierungsmittel.
Die JP-A 58/214596 beschreibt mit Silan-modifiziertem Polyvi-
nylalkohol beschichtetes Papier, welches sich zur Herstellung
30 von Release-Papier eignet.

Nachteilig bei den bisher eingesetzten Grundierungen ist deren
häufig nicht befriedigende Bindung zur abhäsiven Silikonschicht
und eine dadurch bedingte verlängerte Temperzeit für das ver-
35 netzende Silikon.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Grundierungsmittel (Primer) zur Verfügung zu stellen, welches die obengenannten Nachteile behebt und sich insbesondere für die Herstellung von Trennpapieren mit schnellvernetzender, abhäsiver Silikonbeschichtung eignet.

Gegenstand der Erfindung ist eine Grundierungsmittel-Zusammensetzung für Trennpapiere und -folien enthaltend

10 I) mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinyllester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von
a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wovon ein Anteil von 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind,
b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silan-haltigen,
20 ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie gegebenenfalls
c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere,
und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate, und
II) mindestens ein reaktives Silikon aus der Gruppe der H-Siloxane.

25

Geeignete Silan-haltige Polyvinylalkohole sind vollverseifte oder teilverseifte Vinyllester-Polymerisate mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% und einem Anteil an Silan-haltigen Comonomereinheiten von 0.01 bis 10 Mol-%. Die vollverseiften Vinyllester-Polymerisate haben einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 97.5 bis 100 Mol-%, besonders bevorzugt 98 bis 99.5 Mol-%. Die teilverseiften Polyvinylester haben einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 80 bis 95 Mol-%, besonders bevorzugt 86 bis 90 Mol-%. Die Höppler-Viskosität (nach DIN 53015 als 4 Gew.-%-ige wässrige Lösung) dient als Maß für das Molekulargewicht und für

den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften, silanierten Vinylesterpolymerivate, und beträgt vorzugsweise von 2 bis 50 mPas.

5 Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, bei-
 10 spielsweise VeoVa^{9R} oder VeoVal^{10R} (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Bevorzugte 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind 1-Methylvinylacetat, 1-Ethylvinylacetat, sowie 1-Propylvinylacetat.
 15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden 1 bis 30 Mol-% 1-Alkylvinylester, besonders bevorzugt 1-Methylvinylacetat, copolymerisiert.

20 Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) $R^1SiR^{2-2}(OR^3)_{1-3}$, wobei R^1 die Bedeutung $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-3}$ oder $CH_2=CR^4CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^2 die Bedeutung C_1 - bis C_3 -Alkylrest, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C_1 -
 25 bis C_3 -Alkoxyrest, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, oder Halogen, vorzugsweise Cl oder Br hat, R^3 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^3 gegebenenfalls durch
 30 eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^4 für H oder CH_3 steht.

Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind auch Silan-Gruppen enthaltene Meth(acrylamide), der allgemeinen Formel (II) $CH_2=CR^5-CO-NR^6-R^7-SiR^{8-m}-(R^9)_{3-m}$, wobei $m=0$

bis 2, R⁵ entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R⁶ H oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist; R⁷ eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R⁸ eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R⁹ eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können. In Monomeren, in denen 2 oder mehrere R⁵- oder R⁹- Gruppen vorkommen, können diese identisch oder unterschiedlich sein.

10

Beispiele für solche (Meth)acrylamido-alkylsilane sind:

3-(Meth)acrylamido-propyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltriethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltri(β-methoxyethoxy)silane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropyltrimethoxy-
15 silane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylethyltrimethoxysilane, N-(2-(Meth)acrylamido-ethyl)aminopropyltrimethoxysilane, 3-(Meth)-acrylamido-propyltriacetoxysilane, 2-(Meth)acrylamido-ethyl-trimethoxysilane, 1-(Meth)acrylamido-methyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propylmethyldimethoxysilane, 3-(Meth)acryl-
20 amido-propyldimethylmethoxysilane, 3-(N-Methyl-(Meth)acryl-amido)-propyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-3-hydroxypropyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-
25 propyltrimethoxysilane, N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-3-(Meth)acrylamido-propylammoniumchlorid und N-N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-2-(Meth)acrylamido-2-methylpropylammo-
niumchlorid.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind γ-Acryl- bzw. γ-Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α-
30 Methacryloxyethyltri(alkoxy)silane, γ-Methacryloxypropyl-methyldi(alkoxy)silane; Vinylsilane wie Vinylalkyldi(alkoxy)-silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-
35 Reste eingesetzt werden können. Beispiele für bevorzugte silan-

haltige Monomere sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyl-diethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan,
5 Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxyvinylsilan, Allylvinytrimethoxysilan, Allyltriacetoxysilan, Vinyldimethylmethoxysilan, Vinyldimethylethoxysilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinyldimethylacetoxysilan, Vinylisobutyldimethoxysilan, Vinyltriisopropyloxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltrihexyloxysilan, Vinylmethoxydihexoxysilan, Vinyltrioctyloxysilan, Vinyldimethoxyoctyloxysilan, Vinylmethoxydi-octyloxysilan, Vinylmethoxydilauryloxysilan, Vinyldimethoxylauryloxysilan sowie auch Polyethylenglykol-modifizierte Vinylsilane.

Als ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) werden am meisten bevorzugt Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan und Methacryloxymethyltrimethoxysilan sowie deren Gemische.

Die Silane b) werden vorzugsweise in einer Menge von 0.01 bis 10.0 Mol-%, besonders bevorzugt 0.01 bis 2.0 Mol-% copolymerisiert

Neben den silanhaltigen Monomeren können noch ein oder mehrere weitere Comonomere c) in einem Anteil von vorzugsweise 0.1 bis 25 Mol-% enthalten sein. Beispielsweise Ethylen, Propylen, Isobutylene, Butadien, Isopren, Chloropren, Styrol, α -Methylstyrol, 35 Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Acrylnitril, Me-

thacrylnitril; Alkylvinylether wie Ethylvinylether, n-Butylvinylether, iso-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, Cyclohexylvinylether, Octadecylvinylether, Hydroxybutylvinylether, Cyclohexandimethanolmonovinylether; Vinylmethylketon, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol. Geeignet sind auch Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester und Amide wie Methyl-(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, iso-Decyl(meth)-acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Methoxyethyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)-acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, α -Chloracrylester, α -Cyanacrylester. Weitere Beispiele sind Vinylcarbazol, Vinylidencyanid, Vinylester, Acrylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Malein- und Fumarsäureester, mit Sulfonsäure modifizierte Monomere wie 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure und deren Alkalisalze, kationische Monomere wie Trimethyl-3-(1-(meth)acrylamid-1,1-dimethylpropyl)ammoniumchlorid, Trimethyl-3-(1-(meth)acrylamidopropyl)ammoniumchlorid, 1-Vinyl-2-methylimidazol und deren quartärnisierten Verbindungen.

Die silanhaltigen Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise mittels Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Die Einstellung des Molekulargewichts kann in dem Fachmann bekannte Weise durch Polymerisation in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen. Die Verseifung der silanhaltigen Vinylester-Polymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren oder im Rührkes sel, im Alkalischen oder Sauren unter Zugabe von Säure oder Base. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdes-

tilliert und der silanhaltige Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten. Die wässrige Lösung der silanhaltigen Polyvinylalkohole kann gegebenenfalls auch mittels Sprühtrocknung verdüst werden, und der silanhaltige Polyvinylalkohol als Pulver gewonnen werden. Die Herstellung pulverförmiger, silanhaltiger Polyvinylalkohole ist beispielsweise in der DE-A 10232666 detailliert beschrieben. Gängige Trocknungsverfahren sind Wirbel-

5 schicht-, Dünnschicht-, Gefrier- und Sprühtrocknung.

10 Als reaktive Silikone aus der Gruppe der H-Siloxane werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel (III) $R_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$, wobei e 0, 1, 2 oder 3 ist, f 0, 1 oder 2 ist, und die Summe von e + f ≤ 3 ist, mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, und R einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

15

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-,
20 n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, sowie alle für R oben genannten Reste, die vorzugsweise mit Mercaptogruppen, epoxyfunktionellen Gruppen, Carboxygruppen, Ketogruppen, Enamino gruppen, Aminogruppen, Aminoethylaminogruppen, iso-Cyanato- gruppen, Aryloxygruppen, Acryloxygruppen, Methacryloxygruppen, Hydroxygruppen und Halogengruppen substituiert sein können.

10 Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

15 Bevorzugt werden Organopolysiloxane der allgemeinen Formel (IV) $H_hR_{3-h}SiO(SiR_2O)_o(SiRHO)_pSiR_{3-h}H_h$, wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, h 0, 1 oder 2 ist, o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist, und p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, dass die Organopolysiloxane der Formel
20 (IV) durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome enthalten, verwendet. Die Formel (IV) soll so verstanden werden, dass o Einheiten -(SiR₂O)- und p Einheiten -(SiRHO)- in beliebiger Weise, beispielsweise als Block oder statistisch, im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

25 Beispiele für solche Organopolysiloxane sind insbesondere Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogen-siloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensilo-
30 xan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydro-
gensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten,
35 Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylhydrogen-

siloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogen-siloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

Die Organopolysiloxane besitzen eine durchschnittliche Viskosität von vorzugsweise 10 bis 100000 mPa.s bei 25 °C, bevorzugt 15 bis 1000 mPa.s bei 25 °C.

Die Organopolysiloxane werden mit dem Fachmann bekannten Verfahren gewonnen und in die Form wässriger Emulsionen überführt.

Das Verhältnis der silanhaltigen Polyvinylalkohol-Komponente (I) zu der Silikon-Komponente (II) (fest/fest) beträgt von 99 : 1 bis 1 : 99, vorzugsweise 99 : 1 bis 50 : 50, besonders bevorzugt 99 : 1 bis 70 : 30. Die Grundierungsmittel-Zusammensetzung kann gegebenenfalls noch weitere Bindemittel und Additive enthalten. Typische weitere Additive und Bindemittel sind: Pigmente, Polyvinylalkohole, Carboxymethylcellulosen, Stärke, Stärkederivate, Alginate, Proteine, wässrige Polymerdispersionen auf der Basis von (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureestern, Acrylnitril, Vinylacetat, Butadien, Styrol, sowie Plastifizierungsmittel wie Ethylenglycole, Glycerin, und Katalysatoren

Das Auftragen der Grundierungsmittel-Zusammensetzung kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer

Luftbürste. Die Auftragung erfolgt vorzugsweise in einer Menge von 0.5 bis 5.0 g/m², besonders bevorzugt 1.5 bis 3.0 g/m².

Die Verfahren und Rezepturen für die Release-Beschichtung von
5 Trennpapieren und-folien sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Träger sind Papier, vor allem Rohpapiere, sowie Folien wie Polyethylen-Folien, PET-Folien, Vliese, Gewebe und Trennrohkrepp. Nach der Grundierung des Trägermaterials wird mit den genannten Auftragsverfahren der Silikonstrich aufgetragen. Geeignete Silikonpolymere mit dehäsiven Eigenschaften sind dem Fachmann bekannt, sie umfassen beispielsweise kettenförmige Dimethylpolysiloxane mit endständigen Hydroxygruppen, die unter der Einwirkung erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Organozinnsalzen als Katalysator mit Kiesel säureestern kondensiert werden, oder
10 auf dem Wege der Additionsvernetzung durch Reaktion von kettenförmigen Polymeren mit Vinylendgruppen mit Wasserstoffpolysiloxanen unter Temperatureinwirkung in Gegenwart von Platin-Katalysatoren erhalten werden. Die Rezepturen für den Silikonstrich können gegebenenfalls noch weitere Additive enthalten, beispielsweise Filmbildhilfsmittel wie Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulosen, oder Weichmacher wie Ethylenglykol und Glycerin.
15
20
25

Beispiele:

25

Herstellung des silanmodifizierten Polyvinylalkohols:

In einer thermostatisierten Laborapparatur mit 2.5 Liter Füllvolumen wurden unter Stickstoff 375.5 g Methanol, 2.47 g Vinyltriethoxysilan, 24.7 g Isopropenylacetat und 309.1 g Vinylacetat vorgelegt. Unter Rühren werden 785 mg t-Butyl-pivalat zugegeben und der Ansatz auf 60°C aufgeheizt und während der Reaktion auf 60°C gehalten.

15 min nach Reaktionsbeginn wurden weitere 1.34 g t-Butyl-pivalat zugegeben. Nach weiteren 30 min wurde eine Mischung aus
35 7.2 g Vinyltriethoxysilan, 72 g Isopropenylacetat und 900 g Vi-

nylacetat über einen Zeitraum von 165 min mit einer Rate von 383.7 ml/h zudosiert. Gleichzeitig wurden weitere 785 mg t-Butylperpivalat zugegeben. 75 min und 105 min nach Reaktionsbeginn wurden je 448 mg, nach 135 min 224 mg und nach 165 min, 5 195 min bzw. 230 min nach Reaktionsstart je 113 mg t-Butyl-perpivalat zugegeben.

270 min nach Reaktionsbeginn wurden dem Ansatz 312 g Methanol zugefügt. Nach einer Reaktionsdauer von 420 min. wurde der Ansatz abgekühlt und verseift.

10 In einem Laborreaktor mit 2,5 Liter Inhalt wurden 265 g der methanolischen Polyvinylalkohol-Lösung mit weiteren 1250 g Methanol verdünnt. Die Lösung wurde auf 30°C aufgeheizt und mit methanolischer NaOH versetzt (13.8 g NaOH 46 %-ig in Wasser get 15 löst in 113 g Methanol).

Die Lösung wurde zunehmend trüber. Während der Gelphase wurde der Rührer auf höhere Drehzahl gestellt, um das Gel zu zerkleinern. Nach der Gelphase wurde noch 2 Stunden weiter reagieren gelassen, mit Essigsäure neutralisiert und der gebildete Feststoff abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

20 Es wurde ein vollverseifter Polyvinylalkohol erhalten mit einer Höppler-Viskosität von 6 mPas (4 %-ig in Wasser)

Beispiel 1:

25 48.4 g oben hergestellten modifizierten Polyvinylalkohols wurden langsam bei 90°C zu 351.6 g Wasser zugegeben, sodass eine 12.1 %-ige wässrige Lösung erhalten wurde.

30 350 g der wässrigen modifizierten Polyvinylalkohol-Lösung (12.1 %; pH 9.5) wurden in einem 400 ml Becherglas vorgelegt. Unter laufendem Ultra Turaxx Rührer wurden 4.71 g eines H-haltigen Polysiloxans (Mn 2400 g/mol; Silikon V24) über 30 Sekunden langsam zugetropft. Die Drehzahl des Ultra Turaxx Rührers wurde für 1 bis 2 min. erhöht bis eine vollständige Emulsion mit einer Temperatur von 40°C bis 50°C entstand. Das Verhältnis des

modifizierten Polyvinylalhols zu dem Silikon beträgt 90:10 (fest/fest).

Beispiel 2:

5 Analog Beispiel 1 wobei anstelle von 4.71 g eines H-haltigen Polysiloxans (Mn 2400 g/mol; Silikon V24) die gleiche Menge eines Vinyl- und H-haltigen Polysiloxans (Mn 5200 g/mol; Silikon HV70) eingesetzt wurde.

10 Vergleichsbeispiel 1:

Es wurde nur eine 12.1 Gew.-%-ige wässrige Lösung des oben hergestellten modifizierten Polyvinylalkohols ohne Silikonanteil eingesetzt.

15 Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde nur eine 12.1 Gew.-%-ige wässrige Lösung eines nicht mit Silan modifizierten Polyvinylalkohols mit einer Höppler-Viskosität von 6 mPas (4 %-ig in Wasser) eingesetzt.

20 Herstellung des Papiers:

Die Grundierungsmittel aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden jeweils mittels einer Laborleimpresse auf ein Rohpapier aufgetragen und entsprechend getrocknet (Beschichtung 1.5 g/m² bis 3 g/m²). Auf das so grundierte Papier wurde eine Trennschicht aus 100 Gew.-Teilen eines vinylterminierten Polysiloxans (Dehesive 920), 2.4 Gew.-Teilen eines H-haltigen Siloxans (Vernetzer V24) und 1 Gew.-Teil Pt-Katalysator (Katalysator OL) aufgetragen und das beschichtete Papier bei 150°C für 7 Sekunden getempert.

30

Beschreibung der Testmethoden:

Migration (MI):

Es wurde ein Testklebeband auf die frisch silikonisierte Seite 35 aufgebracht, jeweils nach der in der Tabelle beschriebenen Cu-

ring Time (CT), und anschließend wieder abgezogen. Der Klebestreifen wurde so zusammengefaltet, dass sich die klebenden Oberflächen berührten. Dann wurden die Enden auseinander gezogen (Loop-Test). Weisen die aufeinander klebende Schichten eine gute Adhäsion auf, spricht dies für eine gute Haftung der Silikonschicht auf dem Substrat. Die Benotung beider Tests erfolgt in Schulnoten von 1 bis 6: 1 = sehr gut, 6 = sehr schlecht

Rub Off (RO):

Jeweils nach der in der Tabelle beschriebenen Curing Time (CT) reibt man einmal mit dem Finger kräftig über die silikonisierte Oberfläche und betrachtet diese Stelle in schräg einfallendem Licht. Treten an dieser Stelle Helligkeitsunterschiede oder Streifen auf, haftet das Siliconprodukt nicht optimal. Zudem reibt man die Silikonschicht mehrmals stark mit dem Finger und beobachtet die Menge der Abriebsteilchen. Die Benotung beider Tests erfolgt in Schulnoten von 1 bis 6.

Testergebnisse:

20

	Bsp. 1	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 2	Vbsp. 1	Vbsp. 1	Vbsp. 2	Vbsp. 2
CT	MI	RO	MI	RO	MI	RO	MI	RO
5 s	1	3	1	1	4	5	6	6
6 s	1	1			2	2	6	6
7 s					1	1	4	5
8 s							4	4

Die Ergebnisse zeigen, dass man mit den erfindungsgemäßen Grundierungsmitteln schon nach kurzer Vernetzungszeit hervorragende Bindung erhält. Mit silanhaltigen Polyvinylalkoholen allein (Vbsp. 1) wird dies erst nach wesentlich längerer Vernetzungszeit erhalten.

Patentansprüche:

1. Grundierungsmittel-Zusammensetzung für Trennpapiere und -
folien enthaltend

5 I) mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf
der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-
Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis
100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation
von

10 a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder
verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wo-
von ein Anteil von 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpoly-
mer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten
mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-
Atomen sind,

15 b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silan-
haltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie ge-
gebenenfalls

c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere,
und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate, und
II) mindestens ein reaktives Silikon aus der Gruppe der
H-Siloxane.

2. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

25 I) mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf
der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-
Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis
100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation
von

30 a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder
verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wo-
von ein Anteil von 0 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer,
ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1
bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen
35 sind, und

II) mindestens ein reaktives Silikon aus der Gruppe der H-Siloxane.

3. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

5 I) mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von

10 a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wo von ein Anteil von 1 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C- Atomen sind, und

15 II) mindestens ein reaktives Silikon aus der Gruppe der H-Siloxane.

4. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
20 zeichnet, dass der silanhaltige Polyvinylalkohol durch Copolymerisation mit Vinylacetat erhalten wird.

25 5. Grundierungsmittel nach Anspruch 1, 3 oder 4, dadurch ge- kennzeichnet, dass ein oder mehrere 1-Alkylvinylester aus der Gruppe umfassend 1- Methylvinylacetat, 1-Ethylvinylacetat, sowie 1-Propylvinylacetat, copolymerisiert wer- den.

30 6. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekenn- zeichnet, dass der silanhaltige Polyvinylalkohol durch Copolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch un- gesättigten, silanhaltigen Monomeren erhalten wird aus der Gruppe umfassend
35 ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der allge- meinen Formel (I) $R^1SiR^2_0-2(OR^3)_{1-3}$, wobei R^1 die Bedeutung

CH₂=CR⁴-(CH₂)₀₋₃ oder CH₂=CR⁴CO₂(CH₂)₁₋₃ hat, R² die Bedeutung C₁- bis C₃-Alkylrest, C₁- bis C₃-Alkoxyrest oder Halogen hat, R³ ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R³ gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R⁴ für H oder CH₃ steht, und

Silan-Gruppen enthaltene Meth(acrylamide), der allgemeinen Formel (II) CH₂=CR⁵-CO-NR⁶-R⁷-SiR⁸_m-(R⁹)_{3-m}, wobei m= 0 bis 2, R⁵ entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R⁶ H oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R⁷ eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R⁸ eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R⁹ eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können.

7. Grundierungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der silanhaltige Polyvinylalkohol durch Copolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, silanhaltigen Monomeren erhalten wird aus der Gruppe umfassend γ -Acryl- bzw. γ -Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α -Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ -Methacryloxypropyl-methyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane, Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sein können

8. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 0.01 bis 2.0 Mol-% ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere copolymerisiert werden.

9. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als reaktive Silikonkomponente II) ein oder mehrere enthalten sind aus der Gruppe umfassend lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel (III)

5 $R_e H_f SiO_{(4-e-f)/2}$, wobei e 0, 1, 2 oder 3 ist, f 0, 1 oder 2 ist, und die Summe von e + f ≤ 3 ist, mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, und R einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

10 10. Grundierungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als reaktive Silikonkomponente II) ein oder mehrere enthalten sind aus der Gruppe umfassend Organopolysiloxane der allgemeinen Formel (IV)

15 $H_h R_{3-h} SiO(SiR_2O)_o(SiRHO)_p SiR_{3-h} H_h$, wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, h 0, 1 oder 2 ist, o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist, und p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, dass die Organopolysiloxane der Formel (IV) durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome enthalten.

20 11. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der silanhaltigen Polyvinylalkohol-Komponente (I) zu der Silikon-Komponente (II) (fest/fest) von 99 : 1 bis 1 : 99 beträgt.

30 12. Verwendung der Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 11 in Verfahren zur Release-Beschichtung von Trennpapieren und -folien, wobei nach Auftragen der Grundierung auf einen Träger ein Silikonstrich aufgetragen wird.

Zusammenfassung:

Grundierungsmittel für Trennpapiere und -folien

5

Gegenstand der Erfindung ist eine Grundierungsmittel-Zusammensetzung für Trennpapiere und -folien enthaltend

I) mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von

a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wovon ein Anteil von 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind,

b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silan-haltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie gegebenenfalls

c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere,

20 und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate, und

II) mindestens ein reaktives Silikon aus der Gruppe der H-Siloxane.